

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-050309**

(43)Date of publication of application : **03.03.1988**

(51)Int.Cl.

C01B 33/24

C04B 28/18

(21)Application number : **61-189485**

(71)Applicant : **SHINNO YUKIHIKO**

(22)Date of filing : **14.08.1986**

(72)Inventor : **SHINNO YUKIHIKO**

(54) PRODUCTION OF GELLED MATERIAL OF CALCIUM SILICATE FROM COAL ASH

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a gelled material of calcium silicate from an inexpensive raw material by bringing a fly ash of coal into contact with an acid and making up a cement or a quick lime for a shortage of Ca.

CONSTITUTION: The gelled material of calcium silicate is produced by bringing the fly ash of coal to contact and reacting with an inorganic and/or organic acid, and making up the cement or the quick lime for the shortage of Ca. An expensive synthetic wollastonite has been used as the raw material in a conventional process but the fly ash is substituted for the synthetic wollastonite as an inexpensive raw material. The fly ash contains insufficient Ca in comparing with the wollastonite for neutralizing after the gel is formed and so the result obtained in the case of using the fly ash as the raw material is similar to the result in the case of using synthetic wollastonite by replenishing the usual cement or the quick lime for the lack of Ca.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-50309

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月3日

C 01 B 33/24
C 04 B 28/18

1 0 1

6750-4G
6526-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 石炭灰を用いたケイ酸カルシウム系ゲル状物質の製造方法

⑮ 特 願 昭61-189485

⑯ 出 願 昭61(1986)8月14日

⑰ 発 明 者 新 野 幸 彦 千葉県松戸市馬橋2248番地

⑱ 出 願 人 新 野 幸 彦 千葉県松戸市馬橋2248番地

明 細 書

1. 発明の名称

石炭灰を用いたケイ酸カルシウム系ゲル状物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

石炭灰、特にフライアッシュと無機酸及び／あるいは有機酸とを接触反応させることを特徴とするケイ酸カルシウム系ゲル状物質の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、石炭灰の一態であるフライアッシュを無機酸及び／あるいは有機酸と接触反応させることを特徴とするケイ酸カルシウム系ゲル・ゲル状物質の製造方法とその実施例に関するものである。

従来、ケイ酸カルシウム系ゲルを製造する一方、法として、合成ウォラストナイトを原料として使

表-1 ウォラストナイトの化学組成

組 成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
重 量%	53.0	2.8	0.3	43.0	0.5	0.5	0.6

この合成ウォラストナイトに代えて安価な原料として選定されたものが、本発明で使用する石炭灰の一態であるフライアッシュである。

フライアッシュのSiO₂の含有量(表-2参照)は、ほぼ合成ウォラストナイトのそれと同等である。

表-2 フライアッシュの主要化学組成

組 成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	他
重 量%	51	2.5	6	8	2	1.6	1.5	4.9

しかし、ケイ酸カルシウム系ゲルを生成し、その液中中和するのに必要なカルシウムの含有量は8%と、合成ウォラストナイトの4.3%に比べて少ない。

BEST AVAILABLE COPY

特開昭63-50399 (2)

表-3 普通セメントの主要化学組成

組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	他
重量(%)	22.1	5.0	3.0	63.8	1.6	0.4	0.5	3.6

そして、フライアッシュと普通セメント（又は生石灰）からケイ酸カルシウム系ゲルが、合成オラストナイトに比べ、化学効果的に匹敵し、かつ、コスト的に安価になれば、廃畜糞や排水処理及びヘドロ等の処理用に安価に、かつ、多量に使用出来る途が開ける。

なお、フライアッシュには極微量の重金属を含むが、これらの量は判定規程を十分下廻つた値であり、人畜への有害性は全く社団法人 日本製薬機研工業会版 一般産業における石灰灰回収システムの開発事業報告書 58-エネ総開-1,3 昭和59年7月刊 参照）。

また、石灰灰の使用例として、クミファイ肥料（商品名）や園芸用人工丸石としてグリーンボール（商品名）がある。

フライアッシュでどの程度のケイ酸カルシウム系ゲルが出来るものかを知るために、種々の実験

を行つた。その実験を次に示す。

実験〔A〕

水 200ml にフライアッシュ粉を投入攪拌しながら濃硫酸（98% 10g）を添加、その後15分間放置。

この混合液から固形物を除去するために、濾紙で濾過する（この場合、PH3以下の酸性でないとゾルは安定せず一部ゲル化し濾過されずに固形物と一緒に濾紙に残留する場合がある。）

このケイ酸カルシウム系ゾルを含む濾過液（ナゲル現象を示す）をNaOH 溶液で十分アルカリ化（PH8以上）すれば、液中のゾルはゲル化し底部に沈殿層を形成する。

この液を再度濾過すれば、濾紙上にゲルが残留する。残留ゲルの乾燥後、重量測定したものが乾燥ゲル（キセロゲル）の生成重量である。

乾燥ゲルの生成量を表-4及び第1図〔A〕に示す。第1図において、横軸にフライアッシュ重量/濃硫酸重量の比をとり、その比に対する夫々の乾燥ゲル重量（グラム）を縦軸にプロットした。

表-4 フライアッシュ、濃硫酸によるゲル生成量

FA (g)	H ₂ SO ₄ (g)	FA/ 濃硫酸	乾燥生成 ゲル (g)	FA=フライ アッシュ
10	10	1	1.5	
15	10	1.5	3.0	
20	10	2	3.8	
30	10	3	4.0	
40	10	4	4.2	
50	10	5	4.2	
60	10	6	4.3	
70	10	7	5.2	
80	10	8	4.0	
90	10	9	2.7	
100	10	10	2.5	

実験〔B〕

水 200ml に、フライアッシュと普通セメントの混合粉を投入攪拌、続いて濃硫酸を添加攪拌後15分間放置。

その後の処理方法は、実験〔A〕と同様手順で乾燥ゲル（キセロゲル）を得た。

実験結果は、表-5及び第1図〔B〕を参照され

表-5 FA+セメント混合粉、濃硫酸によるゲル生成量

FA (g)	セメント (g)	濃硫酸	FA/ 濃硫酸	乾燥生成 ゲル (g)
10	5	10	1	2.1
20	5	10	2	2.7
30	5	10	3	2.8
40	5	10	4	3.7
50	5	10	5	4.9
60	5	10	6	2.9
70	5	10	7	1.8

の混合粉を作り、この混合粉を水に投入攪拌、続いて濃硫酸を添加攪拌後15分間放置。その後の手順は実験〔B〕と同様にして、乾燥ゲルを得た。

表-6 FA+生石灰混合粉、濃硫酸によるゲル生成量

FA (g)	生石灰 (g)	濃硫酸 (g)	FA/ 濃硫酸	乾燥生成 ゲル (g)
10	5	10	1	1.0
20	5	10	2	1.3
30	5	10	3	1.8
40	5	10	4	1.6
50	5	10	5	1.4
60	5	10	6	1.7

水 200ml に合成ウオラストナイトを投入撹拌、
続いて濃硫酸 (10g) を添加撹拌後 15 分間放置。
この後の処理手順は、実験 (A) と同様手順で乾
燥ゲルを得た。

表-7 WN (合成ウオラストナイト)、濃硫酸による
ゲル生成量

合成ウオラスト ナイト (g)	濃硫酸 (g)	WN/ 濃硫酸	乾燥生成 ゲル (g)
10	10	1	4.1
20	20	2	4.2
30	30	3	4.0
40			(PH 4.6 となり固形物と分離不可)

実験結果は、表-7 及び第 1 図 (D) を参照され
たい。

実験 (E)

フライアッシュ、濃硫酸及びセメントを夫々、
添加、混合順序を変えて、生成ゲル量の変化具合
を調べる目的でこの実験を行った。

水 200ml 中に、フライアッシュ 20 g、濃硫酸
10 g、及びセメント 10 g の夫々を、添加順序
を変えて実験を行った。

実験結果は、表-8 を参照されたい。

表-10 セメントのみから生成される乾燥ゲル量

セメント (g)	H ₂ SO ₄ (g)	乾燥ゲル (g)
10	10	1.9
20	10	2.0
30	10	1.1
40	10	0.7

実験 (H)

フライアッシュ 20 g を 200ml の水に投入し、
無機酸又は有機酸を添加撹拌し、実験 (A) と同様
手順で乾燥ゲルを得た。

無機酸がより多くのケイ酸カルシウム系ゲル
を生成した。実験結果は表-11 を参照されたい。

表-11 フライアッシュと各種酸による乾燥ゲル量

酸名	濃度 (%)	濃度 (g)	FA (g)	乾燥ゲル (g)
HCl	55	15	20	2.0
HNO ₃	61	15	20	2.4
CH ₃ COOH	100	20	20	1.0

特開昭63-50309 (3)

表-8 添加順序変化によるゲル生成量 (セメント)

FA (g)	セメント (g)	H ₂ SO ₄ (g)	添加順序	乾燥ゲル (g)
20	10	10	H ₂ SO ₄ , FA, セメント	3.1
20	10	10	FA, H ₂ SO ₄ , セメント	3.5
20	10	10	H ₂ SO ₄ , FA+セメント	3.0
20	10	10	FA+セメント, H ₂ SO ₄	2.4

注: FA=フライアッシュ

実験 (F)

上記実験 (E) において、セメントの代わりに生石
灰を加えて実験を行った。

実験結果は表-9 を参照されたい。

表-9 添加順序変化によるゲル生成量 (生石灰)

FA (g)	CaO (g)	H ₂ SO ₄ (g)	添加順序	乾燥ゲル (g)
20	10	10	FA, H ₂ SO ₄ , CaO	3.3
20	10	10	H ₂ SO ₄ , FA, CaO	3.0
20	10	10	FA+CaO, H ₂ SO ₄	1.3
20	10	10	H ₂ SO ₄ , FA+CaO	1.7

実験 (G)

フライアッシュを全く使用せず、普通セメント
のみを濃硫酸と接触反応させた場合の生成ゲル量
を調べた。(実験方法と手順は、実験 (B) と同じ)。

実験結果は、表-10 を参照されたい。

- 1) フライアッシュの乾燥ゲル生成量は、合成ウ
オラストナイトの約 $\frac{1}{3}$ である。(これはフライ
アッシュの活性度が低いとみられる)。
従つて、フライアッシュの使用量は、理論的
には合成ウオラストナイトの約 3 倍が必要であ
る。(第 1 図 (A) 参照)

なお、石灰灰は長期の間はボツラン反応が進
行するので、出来るだけ若いフライアッシュ
(新生灰) を使用するべきである。

- 2) フライアッシュと濃硫酸との反応は、原則と
してセメント (又は生石灰) との接触反応に先
立つて行われるべきである。

即ち、フライアッシュとセメント (又は生石
灰) を同時に濃硫酸と接触反応させると、濃硫
酸はフライアッシュよりもセメント中の CaO と
化学反応を行つて、CaSO₄ を生成してしまい、

特開昭63-50309 (4)

- 3) フライアッシュ/濃硫酸の割合が2迄は、生成されるゲル量がフライアッシュ量に比例するが、2以上ではフライアッシュ量を増加させてもゲル量は大きく増加しない。

即ち、水溶液中で最良割合は、フライアッシュ/濃硫酸 = 2/1である。(第1図(A)参照)

- 4) フライアッシュに5種類の酸と反応させた結果、強酸が弱酸よりゲルを多く生成する。

(表-11参照)

- 5) 生石灰(又はセメント)は、ゲル生成には余り寄与しないが、反応熱の獲得とアルカリ化材として使用すべきである。

- 6) 本件で生成したケイ酸カルシウム系乾燥ゲル(キヤロゲル)は不可逆性ゲルである。

- 7) ケイ酸カルシウム系ゾルは、PH3以上のアルカリ液では不安定になり一液ゲル化する。

以上の実験結果にもとづいて、次の実施例を行った。

実施例(A) ケイ酸処理

100重量部のケイ酸に、フライアッシュ、濃硫

酸に約5分間撹拌した。)

なお処理ケイ酸のPHは、濃硫酸とセメント(又は生石灰)の添加量の増減により、調整可能である。

参考迄に、この悪条件のケイ酸を合成ウオラストナイトを用いて処理した場合、ケイ酸100重量部に対し、合成ウオラストナイト(表-12の下部、WNで略記)は30重量部と濃硫酸20重量部を必要とした。

表-12 フライアッシュとセメントによるケイ酸処理

FA 重量部	H ₂ SO ₄ 重量部	セメント 重量部	反応温度 度C	処理後の 状態	臭気結果	PH
30	15	15	59	30μ固粒	有	× 8.5
40	15	10	61	10μ固粒	少	有 × 7.8
40	20	20	73	細粒	無	◎ 8.2
50	20	10	54	細粒	少	有 △ 4.7
60	20	10	68	細粒	無	○ 6.0

参考:

WN(合成ウオラストナイト)でこのケイ酸を処理した

酸(98%)及び普通セメントを投入撹拌した結果、フライアッシュを主添加材とする方法は、合成ウオラストナイトを添加材とする方法とを比較すれば、添加材重量の相異点を除いて何ら変らない良結果を得た(表-12参照)。

即ち、フライアッシュ40重量部、濃硫酸20重量部、セメント20重量部(又は、生石灰20重量部)をケイ酸(本実施例で用いたケイ酸は腐敗が進み、水分が多く、新生ケイ酸よりは悪条件のものであつた。)に投入撹拌すると、ケイ酸は反応熱により処理前の温度より約50℃~60℃急上昇し、多量の含有水分が蒸発し、粘稠性を失い極粒化され、灰褐色のバサバサの固まらぬ土の様に硬化する。

悪臭は無くなり、代つて刺激性のアモニアガスが盛んに気化し始めるが、やがてそのアモニア酸化も止む。

この実験結果を表-12にまとめた(添加順序は、ケイ酸にFA=フライアッシュを投入撹拌後濃硫酸を添加約5分間撹拌後、セメントを投入、さ

セメントの代りに生石灰を用いた場合、セメントの場合よりは反応温度は高くなる。またこの場合、フライアッシュの使用量は多くなるが、生石灰の使用量はセメントの場合より少くすむ傾向がある。表-13を参照されたい。

表-13 フライアッシュと生石灰によるケイ酸処理

FA 重量部	H ₂ SO ₄ 重量部	CaO 重量部	反応温度 度C	処理後の 状態	臭気	結果	PH
20	10	10	50	30μ固粒	有	×	10
40	30	20	95	細粒	無	○	9.5
40	20	10	76	30μ固粒	有	×	8.5
50	20	10	76	細粒	無	◎	8.5
60	20	10	80	細粒	無	○	8.9

実施例(B) 牛糞処理

ケイ酸処理と同様に、牛糞100重量部にフライアッシュを投入撹拌後、濃硫酸を添加5分間撹拌後セメントを添加撹拌した結果を、表-14にまとめた。

表-15に示した。生石灰の場合は、フライアッシュを増やし、生石灰は少なくすむ。

表-14 フライアッシュとセメントによる牛糞処理

FA 重量部	H ₂ SO ₄ 重量部	セメント 重量部	反応温度 度C	処理後の 状態	臭気	結果 PH
40	15	10	55	10μ固粒	有 ×	4.0
40	15	20	65	細粒	無 ⊙	9.2
50	15	10	58	20μ固粒	有 ×	4.2
50	20	20	66	細粒	無 ○	5.4

表-15 フライアッシュと生石灰による牛糞処理

FA 重量部	H ₂ SO ₄ 重量部	CaO 重量部	反応温度 度C	処理後の 状態	臭気	結果 PH
40	15	10	65	10μ固粒	有 ×	10.7
50	15	10	67	細粒	無 ⊙	7.9
50	20	10	62	細粒	無 ○	4.3

実験例(C) 処理糞の乾燥性(第2図参照)

処理糞の乾燥性を調べる為に、次の実験を実施した。

即ち、4枚の皿に夫々番号A、B、C、Dを付ける。

A皿には、処理ケイ酸(生ケイ酸を、FA40g、H₂SO₄20g、セメント20gで処理)を、B皿

9日目である。即ち、ほぼ乾燥とみられる60%乾燥させるのに処理糞は、生糞より1/3の日数で済み、処理糞の乾燥性は生糞の3倍速い、と云える。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、添加材/硫酸の比と生乾グム量を示すグラフ

第2図は、生糞と処理糞の乾燥推移を示すグラフ

特許出願人 新 野 幸 彦

特開昭63-50309 (5)

には、処理牛糞(生牛糞を、FA40g、H₂SO₄15g、セメント20gで処理)を盛り、C皿には生ケイ酸100gを盛り、D皿には、生牛糞を盛った。

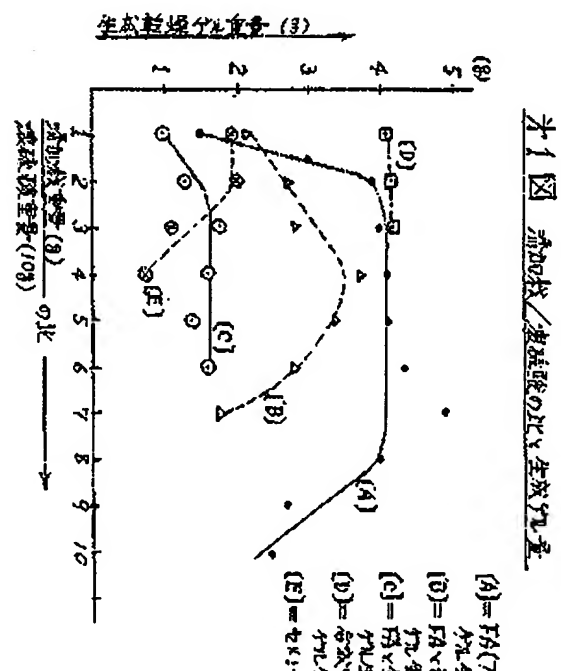
A皿とB皿については、処理添加材(FA、H₂SO₄、セメント)を加えた合計重量から、処理直後の合計重量を差引いて、処理中に反応熱等により蒸発した水分を算出した。処理ケイ酸の場合、43%の水分が蒸発。処理牛糞の場合、33%の水分が処理中に蒸発していた。))

その後、毎日A、B、C及びD皿夫々を重量測定し、重量減少分を糞の含有水分の蒸発量とした。糞処理前の水分を100とし、完全乾燥後の水分を0とした。

この水分蒸発量(%)を第2図の縦軸に、横軸に測定日を示した。

この結果、処理中に反応熱により水分は気化蒸発し(33%-43%)、処理後3日目にして水分の約60%が蒸発してしまう。

それに対し生糞は、乾燥開始日から3日目では水分蒸発量は約10%であり、60%となるのは



特開昭63-50309 (6)

